

*На правах рукописи*



**ОРЕХОВ ДМИТРИЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ**

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА  
ОЛИГО(ЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ)(МЕТ)АКРИЛАТОВ**

**05.17.04** – Технология органических веществ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Нижний Новгород - 2016**



## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы исследования.** Наряду с давно применяемым монооксиэтилированным метакриловым эфиром – этиленгликольметакрилатом (ЭГМ), в последние годы большой интерес вызывают олиго(этиленгликоль)метакрилаты (ОЭГМ), спиртовая часть которых может содержать до 50 оксиэтильных звеньев и концевую гидроксид- или метоксигруппу. В таких амфифильных мономере соотношение гидрофобных и гидрофильных свойств регулируется за счет варьирования количества оксиэтильных звеньев (n), это сильно влияет на поведение (со)полимеров ОЭГМ в водных и водно-органических средах и обеспечивает широкий потенциальный спектр их применения. Уже сейчас в больших масштабах водорастворимые сополимеры ОЭГМ используются в качестве гиперпластификаторов для цементных композиций нового поколения (они имеют повышенное время сохранения подвижности или могут содержать меньше воды). Органорастворимые сополимеры ОЭГМ рассматриваются как перспективные присадки для нефтепродуктов. Во многих мировых научных центрах интенсивно исследуются термочувствительные сополимеры ОЭГМ в качестве потенциальных «умных» средств целевой доставки лекарств к больным органам. Однако многие аспекты синтеза и свойств ОЭГМ, а также их акриловых аналогов олиго(этиленгликоль)акрилатов (ОЭГА) недостаточно изучены. Это относится, в частности, к задаче снижения образования побочных продуктов при синтезе и использовании таких мономеров (в том числе, за счет гидролиза в водных средах), к получению дополнительных данных по особенностям проявления ими амфифильных свойств в различных средах, к разработке новых эффективных продуктов на основе олиго(этиленгликоль)метакрилатов. Решению ряда таких актуальных проблем и посвящена данная диссертация. Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания №10.1686.2014/К Минобрнауки России и гранта РНФ – проект 15-13-00032.

**Цель и задачи работы.** Целью данной работы было совершенствование синтеза олиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов методом этерификации, выявление влияния строения оксиэтилированных метакрилатов на их поведение в воде и водно-

органических смесях, разработка научных основ получения новых продуктов на основе исследуемых мономеров.

В соответствии с поставленной целью решались следующие задачи:

- исследование закономерностей кислотно-катализируемой этерификации (мет)акриловой кислоты ((М)АК) метоксиолигоэтиленгликолями и разработка на этой основе рецептур синтеза ОЭГМ с высоким выходом;

- исследование влияния строения и концентрации оксиэтилированных метакрилатов на закономерности их кислотного и основного гидролиза и разработка на этой основе рекомендаций для минимизации нецелевого расхода мономеров в водных растворах;

- оценка амфифильных свойств оксиэтилированных метакрилатов и типов ассоциатов, образуемых этими мономерами в водных растворах;

- разработка на основе олиго(этиленгликоль)метакрилатов рецептур и принципиальной технологической схемы получения гиперпластификаторов для цементных композиций и присадок для нефтепродуктов.

**Объекты исследования.** В работе исследовались синтез и свойства мономеров общей формулы  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}^1$  со следующими обозначениями (в скобках указаны  $n$ ,  $\text{R}$ ,  $\text{R}^1$ ): ЭГМ (1,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ), ОЭГМ-6 (6,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{H}$ ), МОЭГМ-8 (8,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ), МОЭГМ-12 (12,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ), МОЭГМ-17 (17,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ), МОЭГА-17 (17,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ), МОЭГМ-23 (23,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ), МОЭГА-23 (23,  $\text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ), МОЭГМ-45 (45,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$ ).

**Методы исследования.** В работе использовались газовая, жидкостная и геле-проникающая хроматография, ИК-, УФ- и ЯМР-спектроскопия, вискозиметрия, химические методы анализа.

#### **Научная новизна:**

- описана кинетика этерификации (мет)акриловой кислоты метоксиолигоэтиленгликолями (МОЭГ) в присутствии серной кислоты, *p*-толуолсульфокислоты (*n*-ТСК), алкилбензолсульфокислоты С12-С14 (АБСК);

- получены и объяснены зависимости скорости гидролиза оксиэтилированных метакрилатов от их строения и начальных концентраций в водных растворах при

катализе щелочью, амином, сильной неорганической кислотой, сильной или слабой органической кислотой;

- определены характеристики поверхностно-активных свойств оксиэтилированных метакрилатов разного строения и показано положение этих мономеров на двумерной диаграмме амфифильности Охапкина-Хохлова;

- методом ИК-спектроскопии определена степень ассоциации и соотношение разных ассоциативных форм карбонильных групп ОЭГМ в зависимости от мономерной концентрации в водных растворах; показана взаимосвязь вида изотермы вязкости с соотношением ассоциативных форм мономеров в водных растворах;

- определены константы сополимеризации МОЭГМ-23 и акриловой кислоты в водных растворах (1,17 и 0,07).

#### **Практическая значимость:**

- разработаны рецептуры синтеза МОЭГМ-23, МОЭГА-17 и МОЭГА-23 с выходами соответственно 97 - 99 %;

- на основе проведенных исследований гидролитической стабильности оксиэтилированных метакрилатов разработаны рекомендации по минимизации их гидролиза при применении в водных растворах;

- разработан синтез аллилсульфоната натрия из аллилхлорида и водного раствора сульфита натрия с выходом 97 % при использовании мицеллярного катализа МОЭГМ-23;

- разработана принципиальная технологическая схема и рецептуры получения на основе МОЭГМ-23 эффективных карбоксилатных и сульфокарбоксилатных гиперпластификаторов для цементных композиций;

- разработана принципиальная технологическая схема и рецептуры получения на основе МОЭГМ-23 новых присадок, повышающих эффективность низкотемпературной сольвентной депарафинизации нефтяных вакуумных дистиллятов.

**На защиту выносятся положения, сформулированные в выводах.**

**Апробация работы.** Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на X Международной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки» (Нижний Новгород, 13 мая, 2011), Всероссийской

молодежной конференции «Инновации в химии: достижения и перспективы» (Казань, 29-30 сентября, 2011), IV Всероссийской конференции по химической технологии с международным участием ХТ'12 (Москва, 18-23 марта, 2012), Шестнадцатой конференции молодых ученых-химиков Нижегородской области (Нижний Новгород, 14-16 мая, 2013).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 5 статей и 5 тезисов докладов на конференциях различного уровня, получен патент № 2522452 «Способ получения аллилсульфоната натрия для синтеза карбоксилатных суперпластификаторов для цементных смесей», приоритет от 12.03.13.

**Личный вклад автора** состоит в проведении литературного поиска, постановке задачи, проведении экспериментов, анализе и описании результатов. В работе использованы полученные к.х.н. Румянцевым М.С. данные компьютерного моделирования водородных связей ОЭГМ (обсуждение этих данных проведено совместно с автором диссертации).

**Объем и структура работы.** Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка сокращений и условных обозначений, списка цитируемой литературы из 185 наименований и 2 приложений, изложена на 148 страницах машинописного текста, включает 54 рисунка и 21 таблицу. Работа соответствует пп. 1, 2 паспорта специальности 05.17.04 – Технология органических веществ.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

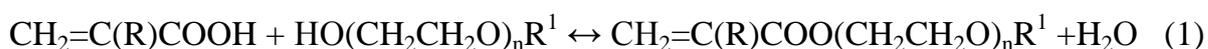
**В литературном обзоре** рассмотрены способы получения ОЭГМ методами этерификации и переэтерификации, описаны закономерности щелочного и кислотного гидролиза сложных эфиров, рассмотрены основные направления использования продуктов на основе ОЭГМ.

**В экспериментальной части** приведены использованные в работе методики этерификации (М)АК, синтеза АСН, синтеза сополимеров ОЭГМ, методы анализа полученных продуктов и реакционных смесей, методы испытания полимеров в качестве пластификаторов для цементных композиций и присадок, применяемых при низкотемпературной сольвентной депарафинизации нефтяных вакуумных дистиллятов.

## ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Синтез метоксиолиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов методом этерификации (мет)акриловой кислоты

Метод этерификации (М)АК метоксиолигоэтиленгликолями, получаемыми оксиэтилированием метанола, является удобным методом синтеза метоксиолиго(этиленгликоль)(мет)акрилатов. В данной работе было определено влияние строения и соотношения реагентов, строения кислотного катализатора, температуры и массовой доли растворителя на кинетику реакции (1).



В качестве катализаторов использовались серная кислота, п-ТСК и АБСК, в качестве растворителя - толуол. Некаталитическая реакция при температуре до 120 °С не протекает. Примеры полученных кинетических кривых представлены на рис. 1. На рис.2 представлена зависимость приведенной начальной скорости ( $v_{\text{пр}0} = v_0 / C_{\text{МОЭГ},0} \cdot C_{\text{МАК},0}$ ) от концентрации катализатора. При одинаковой эквивалентной концентрации п-ТСК и АБСК превосходят серную кислоту по каталитической активности.

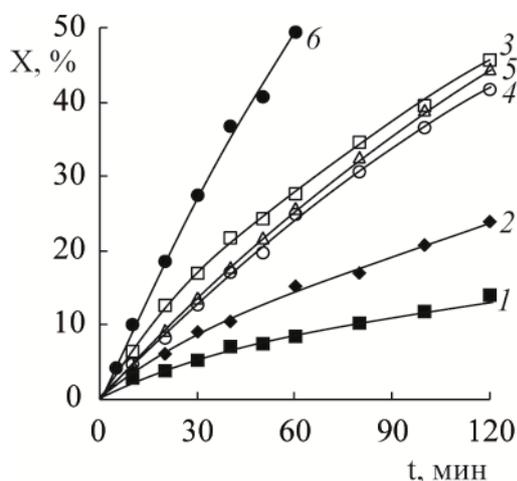


Рис. 1. Зависимость конверсии (X) МОЭГ-17 (1-3) и МОЭГ-23 (4-6) от времени (t) в реакции этерификации МАК (1-5) и АК (6) при катализе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1-4), АБСК (5), п-ТСК (6).  $[\text{HAn}] = 0,4$  мг-экв/г, (М)АК : МОЭГ = 1 (1), 2 (2), 3 (3-6).  $T = 80$  °С.

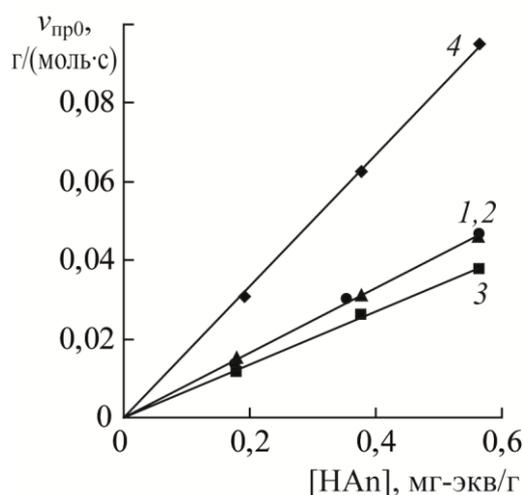


Рис. 2. Зависимость начальной приведенной скорости ( $v_{\text{пр}0}$ ) реакции (1) от концентрации катализатора ( $[\text{HAn}]$ ): п-ТСК (1, 4), АБСК (2) и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (3). катализатора. МАК : МОЭГ-17= 4 (1-3); АК : МОЭГ-23= 4 (4).  $T = 80$  °С.

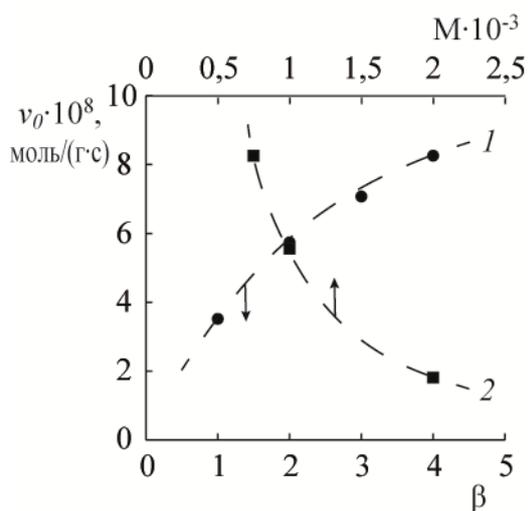


Рис. 3. Зависимость начальной скорости ( $v_0$ ) реакции (1) от соотношения ( $\beta$ ) МАК : МОЭГ-17 (1) и от молекулярной массы (М) МОЭГ (2). Катализатор –  $H_2SO_4$ ,  $[HAn] = 0,4$  мг-экв/г.  $T = 80$  °С.

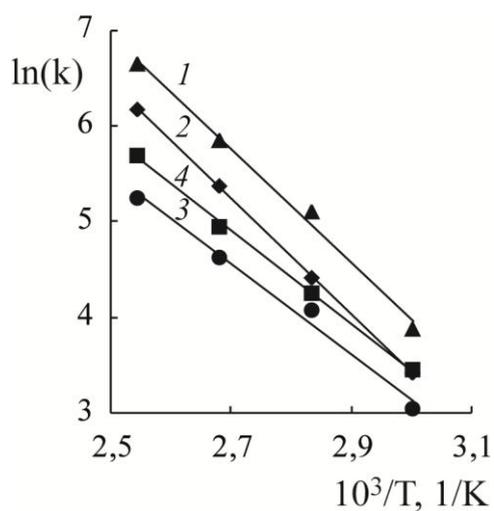


Рис. 4. Зависимость константы скорости ( $k$ ) от температуры ( $T$ ). Катализатор – АБСК, п-ТСК. 1 –  $k_{1,AK}$ , 2 –  $k_{1,MAK}$ , 3 –  $k_{-1,AK}$ , 4 –  $k_{-1,MAK}$ .

Для всех исследуемых систем кинетика процесса описывается уравнением:

$$v = k_1 \cdot C_{КАТ} \cdot C_{МОЭГ} \cdot C_{МАК} - k_{-1} \cdot C_{КАТ} \cdot C_{МОЭГМ} \cdot C_{H_2O}$$

На рис. 3 представлены зависимости начальной скорости этерификации от молекулярной массы МОЭГ, соотношения реагентов. Пунктирными линиями показаны расчетные зависимости, вычисленные с использованием найденной эффективной константы скорости. Как видно из представленных данных, кинетика процесса определяется только концентрацией реакционных групп. На рис. 4 представлены температурные зависимости эффективных констант скоростей прямой и обратной реакций, для которых получены следующие выражения, ( $г^2 \cdot моль^{-2} \cdot с^{-1}$ ):

$$k_{1,AK} = 2,65 \cdot 10^9 e^{-\frac{49100}{RT}}, k_{1,MAK} = 2,15 \cdot 10^9 e^{-\frac{50000}{RT}}, k_{-1,AK} = 3,16 \cdot 10^7 e^{-\frac{39100}{RT}}, k_{-1,MAK} = 6,57 \cdot 10^7 e^{-\frac{40300}{RT}}$$

С ростом температуры значения констант равновесия увеличиваются, равновесие смещается в сторону продуктов этерификации. Изменение энтальпии реакции составляет 9,7 и 9,9 кДж·моль<sup>-1</sup>, энтропии 29,0 и 36,8 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> для МАК и АК соответственно.

Полученные данные были использованы при выборе условий получения МОЭГМ и МОЭГА. Синтез МОЭГМ или МОЭГА предложено проводить в присутствии эффективной ингибирующей системы (п-метоксифенол и фенотиазин), позволяющей значительно снизить протекание побочной реакции полимеризации

мономеров. Для варианта синтеза с постоянным выведением из системы образующейся воды определено оптимальное соотношение реагентов (М)АК:МОЭГ (4 : 1), начальное содержание толуола (10 %) и температура - 120 °С для МОЭГА и 130 °С для МОЭГМ. В этих условиях выходы целевых продуктов составили 97 - 99 %.

Наряду с простотой реализации и высокими достигаемыми выходами целевых продуктов, недостатком этерификационного метода синтеза МОЭГМ и МОЭГА является наличие в полученной реакционной смеси (эфиризате) больших количеств непрореагировавшей (мет)акриловой кислоты, удаление которой приведет к высоким энергозатратам и расходу мономеров на побочные реакции. Однако во многих случаях олиго(этиленгликоль)метакрилаты применяются в составе сополимеров с (мет)акриловой кислотой или ее эфирами. На основе проведенных исследований были разработаны варианты использования синтеза МОЭГМ и МОЭГА в качестве первой стадии технологий получения водорастворимых и органорастворимых полимеров.

### Амфифильные свойства и ассоциация олиго(этиленгликоль)метакрилатов

Впервые исследованы особенности влияния строения оксиэтилированных метакрилатов на их амфифильные свойства и стойкость к гидролизу.

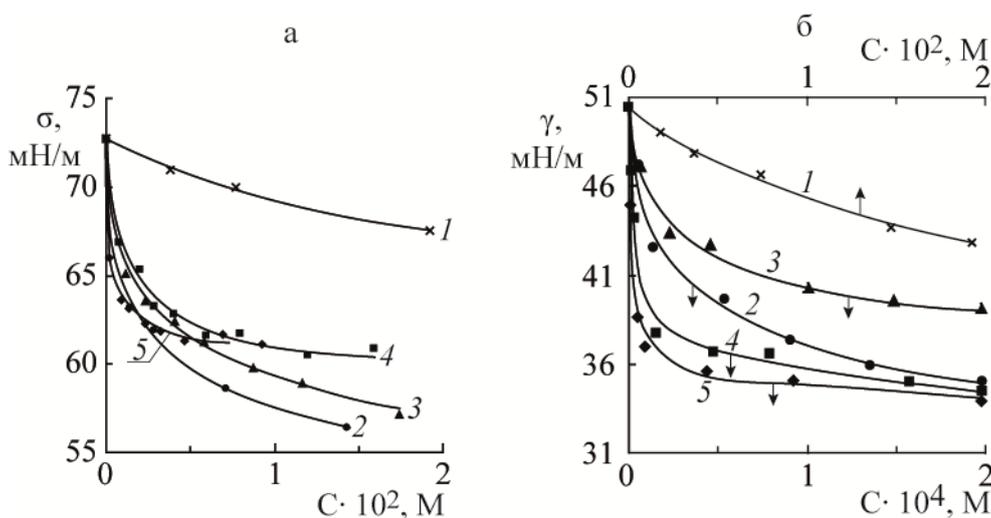


Рис. 5. Зависимость поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) на границе вода-воздух (а) и межфазного натяжения ( $\gamma$ ) в системе вода-гексан (б) от концентрации (С): ЭГМ (1), ОЭГМ-6 (2), МОЭГМ-8 (3), МОЭГМ-12 (4), МОЭГМ-23 (5). Т = 25 °С

Зависимости поверхностного натяжения водных растворов и межфазного натяжения в системах вода-гексан от мономерной концентрации представлены на рисунке 5. Из полученных данных видно, что все исследуемые олиго(этиленгликоль)метакрилаты проявляют поверхностно-активные свойства, усиливая их по мере повышения  $n$ . Эти свойства связаны с амфифильностью оксиэтилированных метакрилатов, для количественной оценки которой была использована двумерная диаграмма, предложенная в работе (Okhapkin I. et al. *Colloid Polym Sci*, 205, 284, 117).

Для мономеров разного строения были определены значения параметра гидрофильности – свободной энергии распределения  $\Delta f_{\text{расп}}$  и параметра, характеризующего поверхностно-активные свойства – стандартной свободной

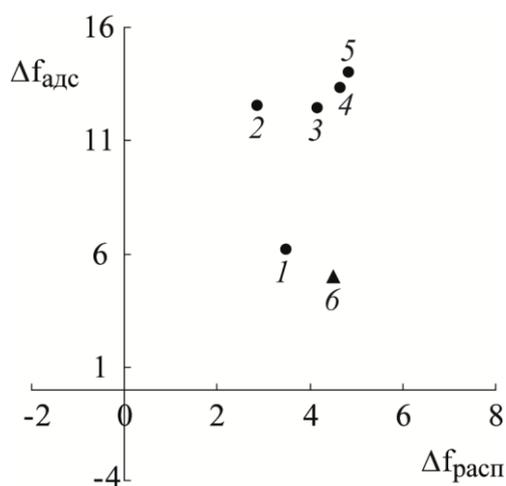


Рис. 6. Расположение ОЭГМ на диаграмме амфифильности: 1 – ЭГМ, 2 – ОЭГМ-6, 3 – МОЭГМ-8, 4 – МОЭГМ-12, 5 – МОЭГМ-23, 6 – N-изопропилакриламид (данные работы Okhapkin I.M. et al.// *Colloid Polym Sci*. 205, 284, 117-123).

энергии адсорбции на границе фаз  $\Delta f_{\text{адс}}$ :

По степени гидрофильности мономеры образуют следующий ряд: МОЭГМ-23 > МОЭГМ-12 > МОЭГМ-8 > ЭГМ > ОЭГМ-6. Все исследуемые мономеры относятся к сектору I диаграммы амфифильности (рис. 6), причем ЭГМ располагается близко к мономеру, наиболее используемому для синтеза амфифильных термочувствительных («умных») водорастворимых полимеров - N-изопропилакриламиду. Полученные данные могут быть использованы при прогнозировании термочувствительных свойств гомо- и сополимеров ОЭГМ.

энергии адсорбции на границе фаз  $\Delta f_{\text{адс}}$ :

$\Delta f_{\text{расп}} = \ln P$ , где  $P$  - отношение равновесных концентраций мономера в воде и в гексане.

$$\Delta f_{\text{адс}} = \ln \left[ 1 + \frac{\alpha}{RT\tau} \right], \quad \alpha = \left( \frac{\gamma^0 - \gamma}{C} \right)_{C \rightarrow 0}, \quad \text{где } T -$$

температура, К;  $\tau$  – расчетная толщина мономерной пленки;  $\gamma^0$  и  $\gamma$  – межфазное натяжение на границе вода-гексан в отсутствии и в присутствии мономера, мН/м;  $C$  – концентрация мономеров.

По степени гидрофильности мономеры образуют следующий ряд: МОЭГМ-23 > МОЭГМ-12 > МОЭГМ-8 > ЭГМ > ОЭГМ-6. Все исследуемые мономеры относятся к сектору I диаграммы амфифильности (рис. 6), причем ЭГМ

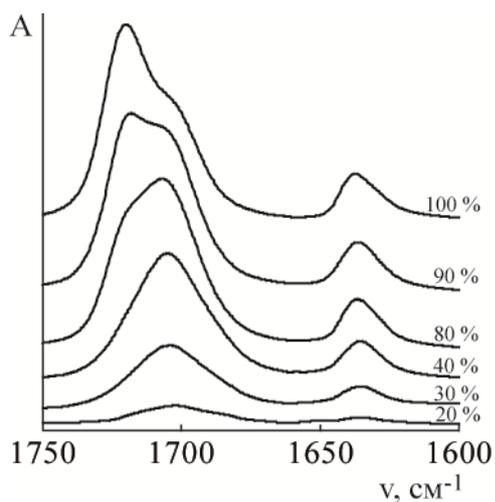


Рис. 7. Фрагменты ИК-спектров растворов ЭГМ в D<sub>2</sub>O при разных мономерных концентрациях (25 °С).

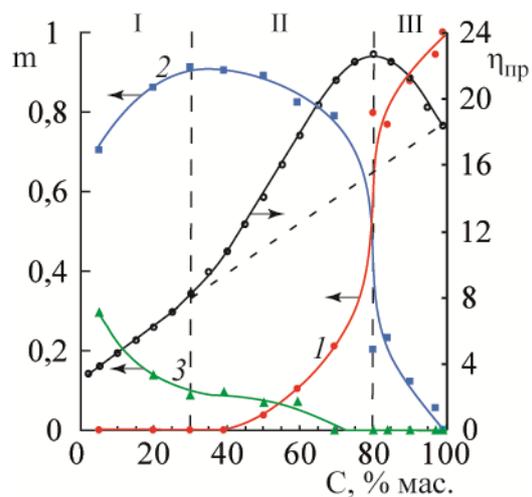


Рис. 8. Концентрационные зависимости приведенной вязкости ( $\eta_{пр}$ ) водного раствора МОЭГМ-8 и мольной доли ( $m$ ) несвязанных (I), связанных в комплексы А (2) и в комплексы Б (3) карбонильных групп (25 °С).

Для исследования структуры водных растворов ОЭГМ было использовано сочетание ИК-спектроскопии и компьютерного моделирования. В ИК-спектрах (пример приведен на рис. 7) определены сигналы карбонильных групп, соответствующие наиболее устойчивым комплексам с водородными связями  $C=O \dots H-O$  (тип А) и  $O-H \dots O(=C) \dots H-O$  (тип Б), где  $OH$  – гидроксильная группа воды или ОЭГМ. Вычислены доли мономеров, участвующие в комплексах типов А и Б при разных мономерных концентрациях в воде и выявлена корреляция между изменением этих долей и видом изотермы вязкости (рис. 8). Предложена вероятная структура формирующихся ассоциатов, в которых оксиэтильные группы соседних молекул ОЭГМ «сшиты» за счет образования водородных связей с одной и той же молекулой воды.

### Особенности гидролиза олиго(этиленгликоль)метакрилатов

Промышленные оксиэтилированные метакрилаты во многих случаях производятся в форме водных растворов и применяются в водных и водно-органических системах, поэтому важной характеристикой таких мономеров является их стойкость к гидролизу в различных условиях (температура, концентрация,

присутствие кислот и оснований). В связи с этим были впервые исследованы особенности гидролиза олиго(этиленгликоль)метакрилатов (реакция (2)) в присутствии неорганических и органических кислот, щелочей, аминов:



где  $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$

В качестве кислотных катализаторов использовались серная кислота и две мономерных кислоты, которые применяются при сополимеризации с оксиэтилированными метакрилатами - сильная 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислота (АМПСК) и слабая метакриловая кислота (МАК). Получен следующий ряд каталитической активности: АМПСК >  $\text{H}_2\text{SO}_4$  >> МАК.

При катализе сильными кислотами кинетические кривые гидролиза являются близкими к линейным (рис. 9). Начальная скорость линейно зависит от концентрации катализатора (рис. 10), порядок по катализатору близок к 1. В наиболее разбавленных растворах скорость гидролиза практически не зависит от длины

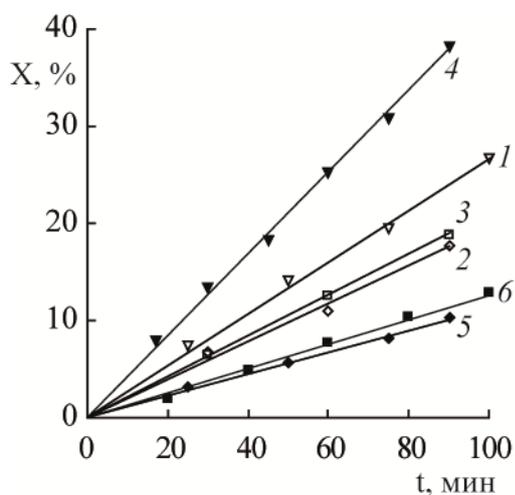


Рис. 9. Зависимость конверсии (X) ОЭГМ-6 (1, 2), МОЭГМ-8 (3, 4) и МОЭГМ-12 (5, 6) от времени (t) в реакции (2) при катализе  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Начальная концентрация ОЭГМ, % масс.: 20 (1, 3, 5), 80 (2, 4, 6).  $[\text{HAn}] = 0,4$  мг-экв/г.  $T = 80^\circ\text{C}$ .

полиэтиленгликолевого фрагмента в спиртовой части мономерного эфира (рис. 11а). Вид зависимостей  $v_0$  от исходных концентраций ОЭГМ со значениями  $n$  от 6 до 23 является однотипным – начальные скорости гидролиза сначала растут, но рост прекращается при концентрациях от 40 % масс. (для  $n=23$ ) до 80 % масс. (для  $n=6$ ). В случае ЭГМ, не содержащего полиэтиленгликолевый фрагмент, концентрационная зависимость имеет S-образный вид. При этом зависимость приведенной скорости гидролиза ( $v_{\text{пр}0} = v_0 / (C_{\text{МОЭГ}} \cdot C_{\text{H}_2\text{O}})$ ) от концентрации является

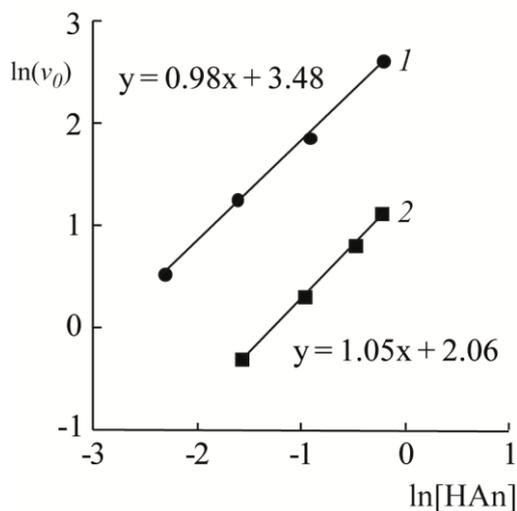


Рис. 10. Влияние концентрации  $H_2SO_4$  на начальную скорость гидролиза ЭГМ (1) и МОЭГМ-23 (2) при исходной мономерной концентрации 50 % мас.; 80 °С.

общей для всех оксиэтилированных метакрилатов, причем в концентрированных растворах ( $C_{MOЭГ} = 40-90$  % мас.) значения  $v_{пр0}$  начинают резко возрастать. С использованием модельных систем (растворов этилцеллозольва и МОЭГ-17) и путем сравнения данных по гидролизу с описанными выше особенностями ассоциации оксиэтилированных метакрилатов показано, что причинами таких кинетических концентрационных эффектов являются повышение

кислотности в высококонцентрированных растворах при одновременном снижении концентрации «свободных» молекул воды.

Гидролиз ОЭГМ в присутствии слабой кислоты (МАК) проходит значительно медленнее, но с самоускорением (за счет образования дополнительного количества слабой кислоты в результате гидролиза). Особенно медленно гидролиз протекает в растворах МЭГ – конверсия менее 10 % за 12 ч (80 °С,  $[НАн] = 0,4$  мг-экв/г), в то время как для полиоксиэтилированных эфиров в тех же условиях степень гидролиза может превышать 50 %. Другой особенностью гидролиза в присутствии МАК является резкое повышение скорости в определенных интервалах начальных мономерных концентраций близких к 50 % (МЭГ) или к 30 % (МОЭГМ-23). Вероятной причиной этого является формирование при таких концентрациях ассоциатов оксиэтилированных метакрилатов и МАК, в которых создаются «благоприятные» условия для протекания гидролиза.

В присутствии NaOH олиго(этиленгликоль)метакрилаты уже при температуре 20 °С гидролизуются с очень высокой скоростью до полного расхода ОЭГМ или связывания всей свободной щелочи образующейся кислотой. В присутствии слабого основания - N,N-диметил-N-оксиэтиламина (ДМОА) скорость реакции резко снижается. Как и при кислотном гидролизе, в сильно разбавленных растворах

реакционная способность мономеров практически не зависит от длины полиэтиленгликолевых фрагментов (рис. 11б). На зависимостях  $v_0 - C_0$  для мономеров со значениями  $n$  от 1 до 8 имеется явно выраженный максимум, соответствующий концентрации 10-20 % мас., а для мономеров с более высокой степенью оксиэтилирования (МОЭГМ-12, МОЭГМ-22) такие максимумы отсутствуют. Анализ модельных растворов показал, что основной причиной снижения начальных скоростей гидролиза ОЭГМ в присутствии ДМОА при высоких мономерных концентрациях является снижение значений pH.

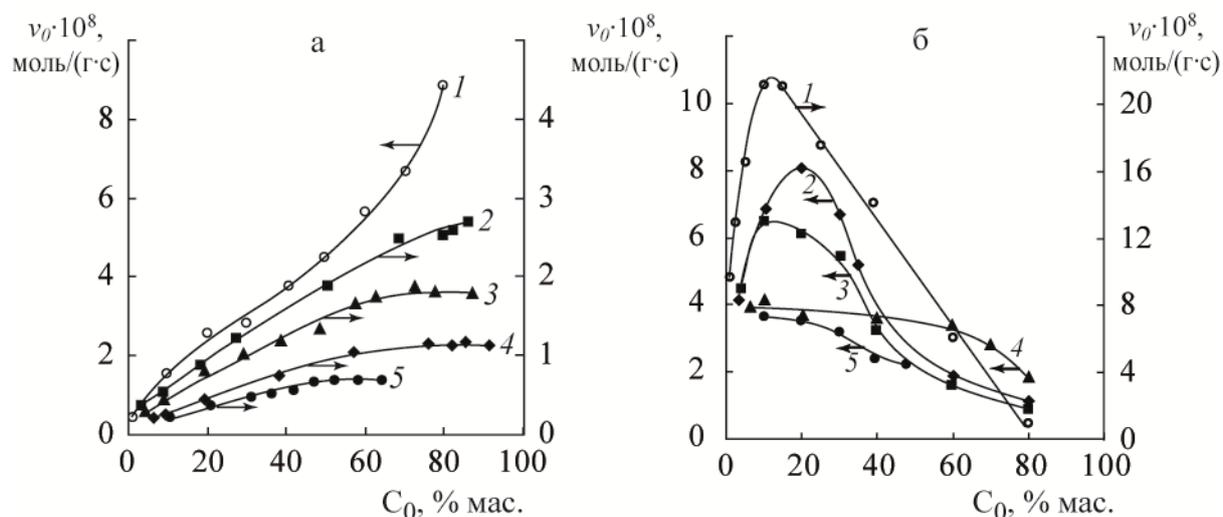


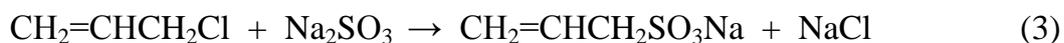
Рис. 11. Зависимость начальной скорости ( $v_0$ ) реакции (2) от начальной концентрации ( $C_0$ ) ЭГМ (1), ОЭГМ-6 (2), МОЭГМ-8 (3), МОЭГМ-12 (4), МОЭГМ-23 (5). Катализаторы  $H_2SO_4$  (а),  $[HAn] = 0,4$  мг-экв/г; ДМОА (б),  $C_{0,DMOA} = 0,4$  ммоль/г.  $T = 80$  °С.

На основе полученных данных разработаны рекомендации для минимизации потерь оксиэтилированных метакриловых эфиров за счет реакции гидролиза при использовании этих мономеров в водных растворах.

### Синтез и свойства продуктов на основе олиго(этиленгликоль)метакрилатов

Водорастворимые гиперпластификаторы для цементных смесей в настоящее время являются основным направлением применения ОЭГМ, причем наибольшее распространение получили водорастворимые сополимеры (мет)акриловой кислоты и МОЭГМ-23, в которые для повышения эффективности в ряде случаев предлагается также вводить сульфогруппы. В связи с малой доступностью и высокой стоимостью

водорастворимых сульфокислотных мономеров был разработан вариант синтеза водных растворов аллилсульфоната натрия (АСН) по реакции (3) с использованием мицеллярного катализа МОЭГМ или их сополимеров:



На рис.12 представлены данные по выходу АСН в присутствии различных количеств катализаторов, которые показывают, что при оптимизации концентраций катализаторов за 4 ч при 40 °С достигаются выходы АСН не менее 97% (без катализатора – 82 %). Полученные водные растворы, содержащие АСН, могут быть использованы для синтеза гиперпластификаторов. Методом радикальной полимеризации в присутствии инициатора и регулятора молекулярной массы синтезированы сополимеры АК-МОЭГМ-23-АСН и АК-МОЭГМ. Показано, что МОЭГМ-23 значительно превосходит АК по активности в радикальной сополимеризации (найденные константы сополимеризации составили 1,17 и 0,07). Вычисленные значения констант позволяют рассчитать дозировку более активного сомономера для получения химически однородных полимеров. Для синтезированных полимеров определено влияние состава и молекулярной массы на растворимость в воде и пластифицирующую способность (по стандартным показателям - диаметр расплыва цементного теста и осадка малого конуса).

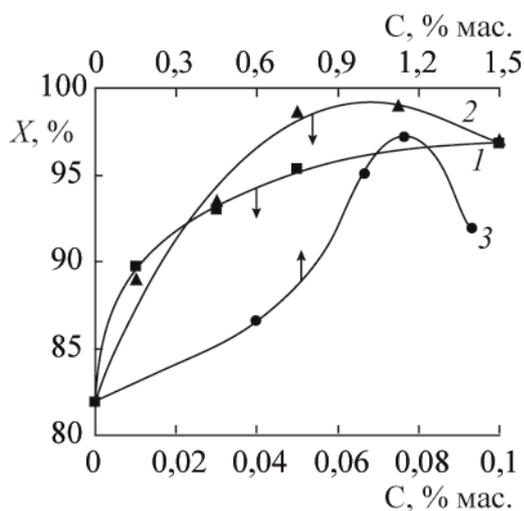


Рис. 12. Зависимость выхода АСН от концентрации ПАВ (в расчете на массу водной фазы) при 40 °С и времени синтеза 4 ч: 1 – МОЭГМ-23, 2 – МОЭГМ-45, 3 – полимер I (терполимер АК/МОЭГМ-23/АСН.)

расплыва цементного теста и осадка малого конуса). Найдено, что введение 4-10 % мол. сульфозвеньев позволяет добиваться высокой пластифицирующей способности в более широком интервале соотношений звеньев АК и МПЭГМА, что важно для регулирования комплекса различных свойств гиперпластификаторов.

Перспективным направлением является применение органорастворимых сополимеров МОЭГМ в нефтехимии. Были синтезированы сополимеры МОЭГМ (и МОЭГА) с

алкил(мет)акрилатами С16-20. Полученные образцы испытанны в качестве добавок при низкотемпературной растворной депарафинизации масляных фракций. По выходу масла они превосходят соответствующие показатели полиалкилакрилата (ПАА С16-С20), не содержащего звенья МОЭГМ, и известной зарубежной присадки для депарафинизации - «Viscoplex 9-303» (примеры представлены в табл. 1). Кроме того, разработанные добавки повышают скорость фильтрации образовавшихся осадков высших *n*-парафинов (гачей) и улучшают его показатели за счет снижения остаточного содержания масла.

Таблица 1. Влияние добавок (концентрация 0,1 % масс.) на эффективность депарафинизации средневязкой масляной фракции.

Присадка	ОСФ*	Выход масла, %	Тз масла, °С	Тпл гача, °С	Содержание масла в гаче, %
Без присадки	1,0	72,4	-15	47,7	37,2
Viscoplex 9-303, Mw=264000	2,9	75,8	-17	48,2	29,2
ПАА С16-20, Mw=101000	5,1	77,7	-16	51,4	15,4
СПЛ АА16-20:МОЭГА-17 (80:20), Mw=12000	4,1	79,5	-17	50,6	16,7
СПЛ АМА16-20: МОЭГМА-23 (90:10), Mw=10000	3,4	78,8	-17	50,7	22,1

\* Относительная скорость фильтрации (степень снижения времени фильтрации при введении присадок)

Для снижения затрат при производстве разработанных продуктов на основе МОЭГМ разработана принципиальная технологическая схема, включающая первую стадию - этерификацию АК или МАК метоксиолигоэтиленгликолями в толуоле (4-10-кратный избыток кислоты), и последующие стадии альтернативного получения водорастворимых гиперпластификаторов или маслорастворимых присадок для нефтепродуктов. В первом случае полученный на первой стадии эфирилат после отгонки толуола направляется на стадию полимеризации, предусмотрена также возможность подачи на полимеризацию АСН, синтезируемого в отдельном аппарате.

Во втором случае эфиризатор первой стадии без удаления толуола подается на дополнительную этерификацию непрореагировавшей (мет)акриловой кислоты высшими спиртами, и полученная мономерная смесь МОЭГМ и высших алкил(мет)акрилатов направляется на стадию полимеризации с получением присадок. В диссертации представлены материальные балансы всех стадий и письма ведущих профильных организаций о заинтересованности в опытно-промышленной апробации разработанных технологий.

## ВЫВОДЫ

- определены зависимости констант скорости и равновесия этерификации (мет)акриловой кислоты метоксиолигоэтиленгликолями в толуоле при катализе серной кислотой, п-толуолсульфокислотой и алкилбензолсульфокислотой C12-C14; определены условия синтеза метокси(олигоэтиленгликоль)(мет)акрилатов с выходами 97-99 %;

- определены количественные характеристики амфифильных свойств олиго(этиленгликоль)метакрилатов разного строения и показана взаимосвязь вида изотермы вязкости с соотношением ассоциативных форм мономеров в водных растворах;

- показано, что в присутствии щелочи при 20 °С происходит быстрый гидролиз олиго(этиленгликоль)метакрилатов, определено и объяснено влияние строения и начальных концентраций этих мономеров на скорость их гидролиза в присутствии аминов, сильных и слабых кислот при 80 °С; на основе этого разработаны рекомендации по минимизации гидролиза олиго(этиленгликоль)метакрилатов при их применении в водных растворах;

- разработан синтез аллилсульфоната натрия из аллилхлорида и водного раствора сульфита натрия в мягких условиях с выходом не менее 97 % при использовании мицеллярного катализа МОЭГМ-23 и его полимеров;

- разработаны рецептуры получения эффективных гиперпластификаторов для цементных композиций на основе (мет)акриловой кислоты, МОЭГМ и аллилсульфоната натрия;

- разработаны рецептуры получения новых присадок на основе МОЭГМ и высших алкилакрилатов C16-C20, повышающих на 4,6-7,1 % выход масел и снижающих в 1,5-4,1 раза время фильтрации выпавших кристаллов при низкотемпературной сольвентной депарафинизации средневязких и вязких масляных фракций;

- разработана принципиальная комплексная технологическая схема производства метокси(олигоэтиленгликоль)(мет)акрилатов и продуктов на их основе - гиперпластификаторов для цементных композиций и присадок для низкотемпературной депарафинизации нефтяных вакуумных дистиллятов.

### **Список основных публикаций по теме диссертации**

#### ***Статьи в рецензируемых научных журналах***

1. Kazantsev O.A., Orekhov D.V., Sivokhin A.P., Kamorin D.M., Savinova M.V. Concentration effects in the base-catalyzed hydrolysis of water-soluble methacrylic esters // *Designed Monomers and Polymers*. 2017. V. 20. N 1. P. 136-143.
2. Orekhov D.V., Kamorin D.M., Rumyantsev M., Kazantsev O.A., Sivokhin A.P., Gushchin A.V., Savinova M.V. Assembly of oligo(ethylene glycol)- and amine-containing methacrylic esters in water and water-hexane mixtures // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2015. V. 481. P. 20-30.
3. Kazantsev O.A., Kamorin D.M., Orekhov D.V., Sivokhin A.P. Study of amphiphilic properties of amine- and oligo(ethylene glycol)-containing (meth)acrylic monomers // *Designed Monomers and Polymers*. 2015. V. 18. P. 378-384.
4. Орехов Д.В., Хохлова Т.А., Казанцев О.А., Ширшин К.В. Пластифицирующие свойства анионных сополимеров метоксиполиэтиленгликольметакрилатов как добавок в бетоны // *Клеи. Герметики. Технологии*. 2014. № 9. С. 31-36.
5. Орехов Д.В., Казанцев О.А., Хохлова Т.А., Сивохин А.П. Синтез аллилсульфоната натрия в водной среде с использованием мицеллярного катализа метоксиэтиленгликольметакрилатами // *Журнал прикладной химии*. 2014. Т. 87. № 7. С. 888-893.

## ***Патент***

1. Способ получения аллилсульфоната натрия для синтеза карбоксилатных суперпластификаторов для цементных смесей: пат. 2522452 Рос. Федерация. № 2013111009/04; заявл. 12.03.2013; опубл. 10.07.2014, Бюл. № 19. 6 с.

## ***Тезисы докладов всероссийских и международных конференций***

1. Орехов Д.В., Казанцев О.А. Синтез аллилсульфоната с использованием мономерных ПАВ // Сборник материалов X Международной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки», Нижний Новгород. 2011. С. 297.
2. Орехов Д.В., Казанцев О.А. Синтез метоксиполиэтиленгликольметакрилата // Сборник материалов X Международной молодежной научно-технической конференции «Будущее технической науки», Нижний Новгород. 2011. С. 297.
3. Орехов Д.В., Казанцев О.А., Гусева Н.В. Гидролиз оксиэтилированных метакрилатов // Сборник материалов Всероссийской молодежной конференции «Инновации в химии: достижения и перспективы», Казань. 2011. С.54.
4. Орехов Д.В., Хохлова Т.А., Гусева Н.В., Бурдина Ю.А. Новые гиперпластификаторы для бетонных композиций на основе (мет)акриловых полимеров // Сборник материалов IV Всероссийской конференции по химической технологии ХТ'12, Москва. 2012. С.117.
5. Орехов Д.В. Полиметакриловые гиперпластификаторы для бетонов, применяемых в технологиях ускоренного строительства // Сборник тезисов докладов Шестнадцатой конференции молодых ученых-химиков Нижегородской области, Нижний Новгород. 2013. С.91.